

METHOD OF MAKING A PACKAGED HOT MELT ADHESIVE

Patent number: DE69509537T
Publication date: 1999-09-23
Inventor: HAMER CRAIG (US); MOON JOHN (US); KOTNOUR THOMAS (US)
Applicant: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Classification:
- **international:** B29B13/02; C09J133/04; B65D65/46; B29C39/10
- **european:** B29B13/02C; B29C39/10; B29C67/24; B65D65/38; C09J4/00
Application number: DE19956009537T 19950810
Priority number(s): US19940303602 19940909; WO1995US10234 19950810

Also published as:

-  WO9607522 (A)
-  EP0779853 (A1)
-  EP0779853 (B1)
-  AU704620 (B2)

Report a data error [here](#)

Abstract not available for DE69509537T

Abstract of corresponding document: **WO9607522**

A method for making a packaged, hot melt adhesive in which the packaging material is compatible with the adhesive is described. A liquid pre-adhesive composition is substantially completely surrounded with packaging material, exposed to transmissive energy, and allowed to polymerize.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Übersetzung der
europäischen Patentschrift
(87) EP 0 779 853 B 1
(10) DE 695 09 537 T 2

(51) Int. Cl.⁶:
B 29 B 13/02
C 09 J 133/04
B 65 D 65/46
B 29 C 39/10

(30) Unionspriorität:
303602 09. 09. 94 US

(73) Patentinhaber:
Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,
US

(74) Vertreter:
Vossius & Partner GbR, 81675 München

(84) Benannte Vertragstaaten:
BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(72) Erfinder:
HAMER, Craig, E., Saint Paul, MN 55133-3427, US;
MOON, John, D., Saint Paul, MN 55133, US;
KOTNOUR, Thomas, A., Saint Paul, MN
55133-3427, US

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERPACKTEM HEI CHMELZENDEN KLEBSTOFF

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 09 537 T 2

DE 695 09 537 T 2

EP-B-0 779 853

(95 92 8822.6)

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.

u.Z.: A 1300 EP

Verfahren zur Herstellung von verpacktem
Schmelzklebstoff

Bereich der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines verpackten thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs.

Hintergrund der Erfindung

Verfahren zum Verpacken von Schmelzklebstoffen und die resultierenden verpackten Klebstoffe sind bekannt. DE-A-36 25 358 beschreibt einen Schmelzklebstoffblock in einer thermoplastischen Folie. Die Folie wird in einem Extrusionsverfahren geschmolzen und mit dem Klebstoff gemischt.

US-A-5,257,491 beschreibt ein Verfahren zum Verpacken eines thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs, in dem ein Teil einer Klebstoffzusammensetzung mit einem Kunststoffverpackungsmaterial umhüllt wird. Das Kunststoffverpackungsmaterial beeinflußt die Haftegenschaften eines geschmolzenen Gemisches des Klebstoffs und des Kunststoffverpackungsmaterials im wesentlichen nicht ungünstig.

WO 93/23224 beschreibt ein Verfahren zum Verpacken von Schmelzklebstoffzusammensetzungen, in dem der geschmolzene Schmelzklebstoff in eine Form gegossen wird, die mit einer Kunststofffolie ausgekleidet ist. Die Kunststofffolie ist mit der Klebstoffzusammensetzung schmelzbar und mit der geschmolzenen Klebstoffzusammensetzung mischbar.

Ein Verfahren für die Herstellung von thermoplastischen Formmaterialien, die zur Herstellung von geformten Gegenständen nützlich sind, ist in DE-A-1 694 837, veröffentlicht am 29. Juli 1971, beschrieben. In dem beschriebenen Verfahren wird das Polymerisationsmaterial in einem Hohlprofil, das als Polymerisationsgefäß wirkt, polymerisiert. Das Hohlprofil kann aus dem gleichen Polymer bestehen, das in dem Polymerisationsverfahren hergestellt wird.

Verfahren zur Herstellung von Schmelzklebstoffen in geschlossenen Reaktionsgefäßen sind bekannt. US-A-4,810,523 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Schmelzklebstoffen, in dem eine flüssige polymerisierbare Monomerzusammensetzung in ein verschließbares Reaktionsgefäß eingebracht wird und durch ionisierende Strahlung polymerisiert wird. Dann wird der Klebstoff vor der Schmelzverwendung aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Das Reaktionsgefäß kann ein ausgekleidetes zylindrisches Druckgefäß oder eine Tasche mit mehreren Schichten sein. Siehe Spalte 8, Zeile 58, bis Spalte 9, Zeile 8, in US-A-4,810,523.

Obwohl Verfahren zur Herstellung von Schmelzklebstoffen und Verfahren zum Verpacken von Schmelzklebstoffen bekannt sind, besteht ein Bedarf an einem vereinfachten Verfahren für die Herstellung eines verpackten Schmelzklebstoffs.

Zusammenfassung der Erfindung

Entsprechend stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines verpackten Schmelzklebstoffs zur Verfügung, in dem das Verpackungsmaterial mit dem Klebstoff kompatibel ist. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines verpackten thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs, in dem eine flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die durch die Einwirkung von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert, zuerst bereitgestellt wird, dann im wesentlichen vollständig mit einem Verpackungsmaterial umhüllt wird, einer Transmissionsenergie ausgesetzt wird, die fähig ist, die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zu polymerisieren, und zum thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert wird. Das Verpackungsmaterial beeinflußt die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und Verpackungsmaterial im wesentlichen nicht ungünstig. Ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und Verpackungsmaterial hat einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 bis 10^8 Dyn/cm²), gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde.

Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs zur Verfügung, in dem der vorstehend hergestellte verpackte thermoplastische oder duroplastische Schmelzklebstoff in ein Gefäß eingebracht wird, in dem der Klebstoff und sein Verpackungsmaterial geschmolzen werden. Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung einer mit einem Haftkleber beschichteten Folie zur Verfügung, in dem der verpackte thermoplastische oder duroplastische Schmelzklebstoff in einem Gefäß geschmolzen wird und dann auf ein Folienmaterial oder ein anderes Substrat aufgetragen wird. Die Erfindung stellt ein

Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs zur Verfügung, in dem die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung kontinuierlich in ein Hohlprofil aus einem polymeren Folienmaterial eingebracht wird, das die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und polymerem Folienmaterial im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt.

Die Erfindung stellt auch eine verpackte thermoplastische oder duroplastische Klebstoffvorstufe zur Verfügung, der eine Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung umfaßt, die im wesentlichen vollständig von einem Verpackungsmaterial umhüllt ist. Die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung ist eine Flüssigkeit mit einer Viskosität von weniger als 50000 mPas (Centipoise) bei 25°C, die fähig ist, in Gegenwart von Transmissionsenergie zu polymerisieren, wobei ein thermoplastischer oder duroplastischer Schmelzklebstoff entsteht.

Zusätzliche Merkmale und Vorteile der Erfindung werden in der folgenden Beschreibung bekanntgemacht und sind teilweise aus der Beschreibung ersichtlich oder können durch die Durchführung der Erfindung erfahren werden. Die Aufgaben und weiteren Vorteile der Erfindung werden durch die Verfahren und Gegenstände erkannt und erfüllt, die insbesondere in der schriftlichen Beschreibung und den Ansprüchen ausgeführt sind.

Es versteht sich, daß sowohl die vorstehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende ausführliche Beschreibung exemplarisch und erklärend sind und dazu vorgesehen sind, eine weitere Erklärung der beanspruchten Erfindung zu liefern.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines verpackten thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs zur Verfügung, welches umfaßt:

- (a) Herstellung einer flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die durch die Einwirkung von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert;
- (b) im wesentlichen vollständiges Umhüllen der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung mit einem Verpackungsmaterial;
- (c) Einwirkung von Transmissionsenergie, ausgewählt aus ultravioletter Strahlung, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung, auf die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung und
- (d) Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, wobei der thermoplastische oder duroplastische Schmelzklebstoff entsteht.

Das Verpackungsmaterial beeinflußt die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und Verpackungsmaterial im wesentlichen nicht ungünstig, und ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und Verpackungsmaterial hat einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 (10^4 und 10^8 dyn/cm 2), gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde. Die gewünschten Hafteigenschaften werden durch die Anforderungen des Endverbrauchers bestimmt; die gewünschten Hafteigenschaften umfassen Schälfestigkeit und Scherfestigkeit. Die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung polymerisiert durch die Einwirkung von Transmissionsenergie vorzugsweise zu einem thermoplastischen Schmelzklebstoff.

Die Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Herstellung von zwei oder mehreren Verpackungen eines verpackten thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs zur Verfügung. In diesem Verfahren werden zwei oder mehrere Portionen einer flüssigen Klebstoffvorstufe hergestellt, und jede der Portionen wird vollständig mit einem Verpackungsmaterial umhüllt. Dann werden diese Portionen polymerisiert wie vorstehend beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung vollständig durch das Verpackungsmaterial umhüllt. Es werden vorzugsweise 0,1 bis 500 g der flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung vollständig durch das Verpackungsmaterial umhüllt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden 3 bis 100 g der flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung vollständig durch das Verpackungsmaterial umhüllt. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung durch zwei im wesentlichen parallele Schichten des Verpackungsmaterials im wesentlichen vollständig umhüllt. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung durch ein Hohlprofil des Verpackungsmaterials mit einem Verhältnis der Länge zur Quadratwurzel der Querschnittsfläche von mindestens 30:1 im wesentlichen vollständig umhüllt.

Die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 40°C oder weniger, stärker bevorzugt 25°C oder weniger. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Schmelzpunkt der flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung 0°C oder weniger. Die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung hat bei 25°C vorzugsweise eine Viskosität von weniger als 50000 mPas (Centipoise), stärker bevorzugt 5000 Centipoise. Wenn die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung ein Monomerengemisch ohne Füllstoff ist, ist eine Viskosität von weniger als 50 Centipoise bei 25°C bevorzugt.

Die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung kann ein Monomerengemisch oder ein Vorpolymerengemisch sein. Ein Vorpolymerengemisch ist ein Sirup, hergestellt durch die partielle

Polymerisation der monomeren Materialien, die zu einem Schmelzklebstoff polymerisiert werden können. Die monomeren Materialien können vorzugsweise zu einer Schmelzhaftkleberzusammensetzung polymerisiert werden.

Eine kleine Menge eines flüchtigen, nicht polymerisierbaren Lösungsmittels kann in der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung enthalten sein, um weitere Zusätze, wie ein VernetzungsmitTEL, zu lösen. Die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung enthält vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung weniger als 5 Gew.-% Lösungsmittel, und in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung weniger als 1 Gew.-% Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung im wesentlichen lösungsmittelfrei.

Bevorzugte Materialien für die Herstellung eines Schmelzhaftklebers umfassen Acrylat- und Methacrylatpolymere oder -copolymere. Solche Polymere können durch die Polymerisation von 50 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer monomerer Acryl- oder Methacrylester von nicht-tertiären Alkylalkoholen hergestellt werden, wobei die Alkylreste 1 bis 20 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Geeignete Acrylatmonomere umfassen Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Laurylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Isooctylacrylat, Octadecylacrylat, Nonylacrylat, Decylacrylat und Dodecylacrylat.

Gegebenenfalls können ein oder mehrere monoethylenisch ungesättigte Comonomere in Mengen von etwa 0 bis 50 Teilen Comonomer mit den Acrylatmonomeren polymerisiert werden. Nützliche Comonomere haben eine Glasübergangstemperatur des Homopolymers größer als die Glasübergangstemperatur des Acrylathomopolymers. Beispiele für geeignete Comonomere umfassen Acrylsäure, Acrylamid, substituierte Acrylamide, wie N,N-Dimethylacrylamid, Itaconsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Isobornylacrylat, Cyanoethylacrylat, N-Vinylcaprolactam, Hydroxyalkylacrylate und Alkylvinylether.

In Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren kann die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung einen geeigneten Initiator umfassen. Für die Polymerisation durch Ultraviolettes Licht ist ein Photoinitiator enthalten. Nützliche Photoinitiatoren umfassen substituierte Acetophenone, wie Benzylidemethylketal und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, substituierte Alpha-Ketole, wie 2-Methyl-2-hydroxypropiophenon, Benzoinether, wie Benzoinmethylether, substituierte Benzoinether, wie Anisoinmethylether, aromatische Sulfonylchloride und photoaktive Oxime. Der Photoinitiator kann in einer Menge von etwa 0.01 bis etwa 5.0 Gewichtsteilen pro 100 Teile Monomer, vorzugsweise in einer Menge von 0.1 bis 0.5 Gewichtsteilen, verwendet werden.

Für die thermische Polymerisation ist ein thermischer Initiator enthalten. Thermische Initiatoren, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen Azo-, Peroxid-, Persulfat- und Redoxinitiatoren, sind aber nicht darauf beschränkt.

Geeignete Azoinitiatoren umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (VAZO™ 33); 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (VAZO™ 50); 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (VAZO™ 52); 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (VAZO™ 64); 2,2'-Azobis-2-methylbutyronitril (VAZO™ 67); 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbonitril) (VAZO™ 88), wobei alle von DuPont Chemicals erhältlich sind, und 2,2'-Azobis(methylisobutyrat) (V-601) von Wako Chemicals.

Geeignete Peroxidinitiatoren umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Benzoylperoxid, Acetylperoxid, Lauroylperoxid, Decanoylperoxid, Dicetylperoxydicarbonat, Di(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat (PERKADOX™ 16S von AKZO Chemicals), Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, t-Butylperoxypivalat (Lupersol™ 11 von Atochem), t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat (Trigonox™ 21-C50 von Akzo Chemicals Inc.) und Dicumylperoxid.

Geeignete Persulfatinitiatoren umfassen Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat und Ammoniumpersulfat, ohne darauf beschränkt zu sein.

Geeignete Redox-(Oxidations-Reduktions-)Initiatoren umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Kombinationen der vorstehend genannten Persulfatinitiatoren mit Reduktionsmitteln, wie Natriummetabisulfit und Natriumbisulfit; Systeme auf der Basis von organischen Peroxiden und tertiären Aminen (zum Beispiel Benzoylperoxid plus Dimethylanilin) und Systeme auf der Basis von organischen Hydroperoxiden und Übergangsmetallen, zum Beispiel Cumolhydroperoxid plus Kobaltnaphthenat.

Weitere Initiatoren umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Pinacole, wie Tetraphenyl-1,1,2,2-ethandiol.

Bevorzugte thermische Radikalinitiatoren werden aus Azoverbindungen und Peroxiden ausgewählt. Besonders bevorzugt sind Lupersol™ 11 und Perkadox™ 16 und Gemische davon; diese thermischen Radikalinitiatoren sind bevorzugt, da sie bei der Initiierung kein freies Gas erzeugen.

Der thermische Initiator kann in einer Menge von etwa 0.01 bis etwa 5.0 Gewichtsteilen pro 100 Teile des Monomers, vorzugsweise von 0.025 bis 2 Gew.-%, verwendet werden.

Die Zusammensetzung umfaßt vorzugsweise auch ein Kettenübertragungsmittel, um das Molekulargewicht des Polymers zu kontrollieren. Kettenübertragungsmittel sind Materialien, die die Radikalpolymerisation stoppen, und sind allgemein auf dem Fachgebiet bekannt. Geeignete Kettenübertragungsmittel umfassen halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Kohlenstofftetrabromid;

Schwefelverbindungen, wie Laurylmercantan, Butylmercantan, Eanthiol und 2-Mercaptoether; und Lösungsmittel, wie Ethanol, Isopropanol und Ethylacetat.

Die Menge des Kettenübertragungsmittels, die nützlich ist, hängt vom gewünschten Molekulargewicht und dem Typ des Kettenübertragungsmittels ab. Lösungsmittel sind als Kettenübertragungsmittel nützlich, aber sie sind im allgemeinen nicht so aktiv wie, zum Beispiel, die Schwefelverbindungen. Das Kettenübertragungsmittel wird typischerweise in Mengen von etwa 0.001 Teilen bis etwa 10 Gewichtsteile pro 100 Teile des Monomers verwendet und vorzugsweise von etwa 0.01 Teilen bis etwa 0.5 Teile, und besonders bevorzugt von etwa 0.02 Teilen bis etwa 0.20 Teile.

Eine bevorzugte flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung umfaßt:

- (a) 50 bis 100 Gewichtsteile einer polymerisierbaren Komponente, die mindestens einen Acryl- oder Methacrylester eines nicht-tertiären Alkohols umfaßt, in dem der Alkylrest 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält;
- (b) 0 bis 50 Gewichtsteile einer polymerisierbaren Komponente, umfassend mindestens ein modifizierendes Monomer, verschieden von dem Acryl- oder Methacrylester, die mit Komponente (a) copolymerisierbar ist, wobei die Summe von (a) und (b) 100 Gewichtsteile beträgt;
- (c) eine wirksame Menge eines Polymerisationsinitiators; und
- (d) eine wirksame Menge eines Kettenübertragungsmittels.

Der Polymerisationsinitiator ist vorzugsweise ein Photoinitiator oder ein thermischer Initiator.

Die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung kann außerdem eine wirksame Menge eines Vernetzungsmittels umfassen, das aktiviert werden kann, nachdem der Klebstoff als Schmelze aufgetragen wurde. Das Vernetzungsmittel kann vor oder während der Schmelzbeschichtung zu dem polymerisierten Klebstoff gegeben werden, oder es kann zu der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung gegeben wird, kann das Vernetzungsmittel als separate Spezies im Klebstoff intakt bleiben, oder es kann mit den Monomeren copolymerisiert werden. Die Vernetzung wird vorzugsweise nach der Schmelzbeschichtung initiiert, und die Vernetzung wird vorzugsweise durch ultraviolette Strahlung oder ionisierende Strahlung, wie Gammastrahlung oder Elektronenstrahl, initiiert. Bevorzugte Vernetzungsmittel, die nach der Polymerisation und vor der Schmelzbeschichtung zugegeben werden können, umfassen multifunktionelle Acrylate, wie 1,6-Hexandioldiacrylat und Trimethylolpropantriacylat, und substituierte Triazine, wie 2,4-Bis(trichlormethyl)-6-(4-methoxyphenyl)-s-triazin und 2,4-Bis(trichlormethyl)-6-(3,4-dimethoxyphenyl)-s-triazin, wie in US-A-4,329,384 (Vesley et al.) und 4,330,590 (Vesley) beschrieben. Eine weitere Gruppe von bevorzugten Vernetzungsmitteln sind die copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten

aromatischen Ketoncomonomere, die frei sind von orthoaromatischen Hydroxylgruppen, wie die in US-A-4,737,559 (Kellen et al.) offenbarten. Spezielle Beispiele umfassen para-Acryloxybenzophenon, para-Acryloxyethoxybenzophenon, para-N-(Methylacryloxyethyl)carbamoylethoxybenzophenon, para-Acryloxyacetophenon, ortho-Acrylamidoacetophenon und dergleichen.

Die Acrylatcopolymere können durch die Einwirkung von ultravioletter Strahlung, zum Beispiel aus Quecksilberdampflampen mit mittlerem Druck, vernetzt werden. Es ist bevorzugt, daß die durch ultraviolette Strahlung aktivierten Vernetzungsmittel durch eine andere Energiequelle als die für die Polymerisation verwendete aktiviert werden. Es kann zum Beispiel Schwarzlicht mit geringer Intensität für die Polymerisation verwendet werden, und Quecksilberdampflampen können für die anschließende Vernetzung verwendet werden.

Die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung kann außerdem klebrigmachende Harze umfassen, um die Klebrigkeits des Klebstoffs zu erhöhen. Die klebrigmachenden Harze können auch während des Schmelzbeschichtungsschritts zugegeben werden. Geeignete klebrigmachende Harze umfassen Colophoniumester und aliphatische, aromatische oder Gemische aus aliphatischen und aromatischen synthetischen reinen Kohlenwasserstoffmonomerharzen. Beispiele für nützliche klebrigmachende Harze, die im Handel erhältlich sind, umfassen Foral™85 und Kohlenwasserstoffharze, die unter der Handelsbezeichnung Regalrez™ von Hercules, Inc. verkauft werden. Falls verwendet, kann die Menge des klebrigmachenden Harzes von etwa 1 Teil bis etwa 50 Gewichtsteile pro 100 Teile des Monomers reichen.

In einigen Fällen können die Polymere vor der Polymerisation in den Monomeren gelöst werden, um die Hafteigenschaften zu modifizieren. Beispiele für solche Polymere umfassen Siliconhaftkleber, copolymerisierbare Makromere, wie die in US-A-4,554,324 (Husman et al.) beschriebenen, und ungesättigte Kohlenwasserstoffelastomere.

Weitere Zusätze können in der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung enthalten sein oder zum Zeitpunkt der Schmelzbeschichtung zugegeben werden, um die Eigenschaften des Klebstoffs zu verändern. Solche Zusätze oder Füllstoffe umfassen Pigmente, Glas- oder Polymerblasen oder Perlen, Fasern, Verstärkungsmittel, hydrophobes oder hydrophiles Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Härtungsmittel, Flammverzögerer, Antioxidantien, feingemahlene Polymerteilchen, wie Polyester, Nylon und Polypropylen, und Stabilisatoren. Die Zusätze werden in Mengen zugegeben, die ausreichen, um die gewünschten Endeigenschaften zu erhalten.

Das Verpackungsmaterial wird aus einem Material hergestellt, das, wenn es in den Klebstoff eingemischt wird, die gewünschten Hafteigenschaften im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt. Ein als Schmelze aufgetragener Klebstoff, der aus einem Gemisch aus Klebstoff und

Verpackungsmaterial hergestellt wird, kann im Vergleich mit einem als Schmelze aufgetragenen Klebstoff, der aus Klebstoff allein hergestellt ist, verbesserte Hafteigenschaften aufweisen.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung im wesentlichen vollständig mit dem Verpackungsmaterial umhüllt; in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung vollständig mit dem Verpackungsmaterial umhüllt. In dieser Ausführungsform ist beabsichtigt, daß die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung vollständig durch das Verpackungsmaterial umhüllt ist, aber zufällige Variationen in der Herstellung können gelegentlich verpackte Klebstoffvorstufen ergeben, in denen die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung nicht vollständig mit dem Verpackungsmaterial umhüllt ist.

Das Verpackungsmaterial schmilzt vorzugsweise bei oder unter dem Schmelzpunkt des Klebstoffs. Das Verpackungsmaterial hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 200°C oder weniger, vorzugsweise 170°C oder weniger. In einer bevorzugten Ausführungsform reicht der Schmelzpunkt von 90°C bis 150°C. Das Verpackungsmaterial kann eine biegsame thermoplastische Polymerfolie sein. Das Verpackungsmaterial wird vorzugsweise aus Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Acrysäure, Polypropylen, Polyethylen, Polybutadien oder ionomeren Folien ausgewählt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verpackungsmaterial eine Ethylen-Acrysäurefolie.

In der Durchführung der Erfindung können Folien verwendet werden, deren Dicke von etwa 0.01 mm bis etwa 0.25 mm reicht. Die Dicke reicht vorzugsweise von etwa 0.025 mm bis etwa 0.127 mm, um Folien zu erhalten, die während der Verarbeitung eine gute Festigkeit aufweisen, während sie dünn genug sind, um rasch verschweißt zu werden und die Menge des verbrauchten Folienmaterials zu minimieren.

Die Menge des Verpackungsmaterials hängt vom Typ des Materials und den gewünschten Endeigenschaften ab. Die Menge des Verpackungsmaterials reicht typischerweise von etwa 0.5 Prozent bis etwa 20 Prozent des Gesamtgewichts der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung und des Verpackungsmaterials. Das Verpackungsmaterial macht vorzugsweise zwischen 2 Prozent und 15 Gew.-% und stärker bevorzugt zwischen 3 Prozent und 5 Prozent aus. Solche Verpackungsmaterialien können Weichmacher, Stabilisatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, Füllstoffe, Gleitmittel, Antiblockiermittel und weitere Materialien enthalten, um die Biegsamkeit, Handhabbarkeit, Sichtbarkeit oder weitere nützliche Eigenschaften der Folie zu verbessern, solange sie die gewünschten Eigenschaften des Klebstoffs nicht ungünstig beeinflussen.

Das Verpackungsmaterial sollte für das verwendete Polymerisationsverfahren geeignet sein. Bei der Photopolymerisation ist es zum Beispiel notwendig, ein Folienmaterial zu verwenden, das bei

den Wellenlängen, die nötig sind, um die Polymerisation zu veranlassen, für ultraviolette Strahlung ausreichend transparent ist.

Die Transmissionenergie wird aus ultravioletter Strahlung, sichtbarer Strahlung, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung ausgewählt. Die Transmissionsenergie ist vorzugsweise ultraviolette Strahlung oder Wärmeleitung. Vorzugsweise werden mindestens 80 Prozent der Klebstoffvorstufe in Klebstoff umgewandelt; stärker bevorzugt werden mindestens 90 Prozent der Klebstoffvorstufe in Klebstoff umgewandelt.

Die thermische Polymerisation kann durch Eintauchen der verpackten Zusammensetzung in ein Wärmeaustauschmedium bei Temperaturen zwischen etwa 40°C und 100°C während einer Zeit, die ausreicht, um die Zusammensetzung zu polymerisieren, veranlaßt werden. Das Wärmeaustauschmedium kann ein Gasgebläse oder in scharfem Strahl gelenktes Gas oder eine Flüssigkeit, wie Wasser, perfluorierte Flüssigkeiten, Glycerin oder Propylenglycol, sein. Die Wärme, die für die thermische Polymerisation erforderlich ist, kann auch durch eine Metallheizplatte oder beheizte Metallwalzen geliefert werden.

Die Temperatur, bei der die Polymerisation stattfindet, hängt von der Aktivierungstemperatur des Initiators ab. Beispielsweise kann eine Polymerisation mit VAZO™64, einem im Handel erhältlichen Initiator von DuPont Company, bei etwa 80°C durchgeführt werden, während Vazo™52, auch von DuPont Company, bei etwa 70°C verwendet werden kann. Es ist bevorzugt, die Polymerisation in einem geeigneten flüssigen Wärmeaustauschmedium bei einer kontrollierten Temperatur durchzuführen. Ein geeignetes flüssiges Wärmeaustauschmedium ist Wasser, das auf die gewünschte Umsetzungstemperatur erwärmt ist. Es können auch im Handel erhältliche Wärmeübertragungsflüssigkeiten verwendet werden. Weitere Informationen über die thermische Polymerisation sind in US-Seriennr. 08/234,468, eingereicht am 26. April 1994, unter dem Titel "Thermal Free-Radical Cure Adhesives and Articles Made Thereby" zu finden.

Die Polymerisation kann auch durch die Einwirkung von ultravioletter Strahlung (UV) veranlaßt werden, wie in US-A-4,181,752 (Martens et al.) beschrieben. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation mit UV-Schwarzlicht mit einer Intensität zwischen etwa 0.1 bis etwa 25 mW/cm² durchgeführt, das über 60 Prozent, und vorzugsweise über 75 Prozent, seines Emissionsspektrums zwischen 280 bis 400 Nanometer (nm) hat.

Während der Photopolymerisation ist es wünschenswert, die Temperatur zu kontrollieren, indem Kühlluft um die verpackte Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung geblasen wird, die verpackte Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung über eine Kühlplatte geführt wird oder die verpackte Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung während der Polymerisation in ein Wasserbad oder eine Wärmeübertragungsflüssigkeit getaucht wird. Die verpackten Klebstoff-

Vorstufenzusammensetzungen werden vorzugsweise in ein Wasserbad mit Wassertemperaturen zwischen etwa 5°C und 90°C, vorzugsweise unter etwa 30°C, getaucht. Das Umrühren des Wassers oder der Flüssigkeit hilft, Überhitzungszonen während der Umsetzung zu vermeiden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist nach der Einwirkung von Transmissionsenergie auf die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung und der Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung mindestens ein Teil der Klebstoffvorstufenlösung in einen Klebstoff umgewandelt, der mindestens ein Polymer mit einem Molekulargewicht von mindestens 50000 umfaßt. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der polymerisierten Klebstoffzusammensetzung kann von etwa 50000 bis etwa 300000 und vorzugsweise von etwa 100000 bis etwa 1800000 und besonders bevorzugt von etwa 200000 bis etwa 1500000 reichen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Klebstoff bei 25°C ein Haftkleber. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und Verpackungsmaterial bei 25°C ein Haftkleber und weist einen Speichermodul zwischen 10^4 und 10^6 Pa (10^5 und 10^7 Dyn/cm²) auf, gemessen in Torsion und bei 1 Radian/Sekunde.

Die polymerisierten Klebstoffe der Erfindung weisen vorzugsweise einen Speichermodul (G') zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 und 10^8 Dyn/cm²) und stärker bevorzugt zwischen 10^4 und 10^6 Pa (10^5 und 10^7 Dyn/cm²) auf, gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Sekunde (oder einer Frequenz von 1 Radian/Sekunde). Der Speichermodul für einen polymerisierten Klebstoff mit einer Zusammensetzung von 90 Teilen Isooctylacrylat und 10 Teilen Acrylsäure beträgt 1.58×10^5 Pa (1.58×10^6 Dyn/cm²), und für einen Klebstoff mit einer Zusammensetzung von 98 Teilen Isooctylacrylat und 2 Teilen Acrylsäure 2×10^4 Pa (2×10^5 Dyn/cm²), bestimmt mit Hilfe eines Dynamic Thermal Mechanical Analyzer (DTMA) von Polymer Laboratories. Das Gerät unterwirft die Probe einer schwachen Sinusschwingung in Schergeometrie. Der Scherspeichermodul wird bei einer Schwingungsfrequenz von 0.1 bis 100 Hertz in einem Temperaturbereich von -100°C bis 150°C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C pro Minute gemäß ASTM Nr. D4065-82 gemessen.

Die polymerisierten Klebstoffe können verwendet werden, um einen thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff herzustellen, indem der Klebstoff und sein Verpackungsmaterial in ein Gefäß eingebracht werden, in dem der Klebstoff und sein Verpackungsmaterial geschmolzen werden. Dieser Schmelzklebstoff kann verwendet werden, um eine Haftklebefolie herzustellen, indem der geschmolzene Klebstoff und sein Verpackungsmaterial auf ein Folienmaterial oder ein anderes geeignetes Substrat aufgetragen werden. Das Folienmaterial wird vorzugsweise aus einem Träger für ein Klebeband oder einer Trennschicht ausgewählt. Die polymerisierten Klebstoffe werden vorzugsweise als Schmelze aufgetragen, indem der verpackte Klebstoff bei einer Temperatur, die

ausreicht, um den verpackten Klebstoff zu schmelzen, und unter ausreichendem Mischen, um ein auftragbares Gemisch herzustellen, das auf ein Substrat aufgetragen wird, in einen Schmelzbeschichter gelegt wird. Dieser Schritt kann günstigerweise in einem erwärmten Extruder oder einer Schmelzklebepistole erfolgen. Wenn ein Vernetzungsmittel zugegeben wird, kann der aufgetragene Klebstoff danach einer ausreichenden UV-Strahlung oder ionisierenden Strahlung ausgesetzt werden, um die Vernetzung zu bewirken. Die Vernetzung wird vorzugsweise nach dem Auftragen eingeleitet.

Die Schritte können kontinuierlich durchgeführt werden, d.h. die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung kann durch das Verpackungsmaterial umhüllt, polymerisiert, als Schmelze aufgetragen werden, um ein Klebeband herzustellen, und gegebenenfalls vernetzt werden, oder die Schritte können einzeln zu verschiedenen Zeitpunkten und an verschiedenen Orten durchgeführt werden. Die verpackte Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung kann zum Beispiel zu einem Zeitpunkt polymerisiert werden und zu einem anderen Zeitpunkt extrudiert und vernetzt werden.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Klebeband hergestellt, wobei das Substrat ein Träger für ein Klebeband ist. Typische Träger für Klebebänder umfassen Cellulosematerialien, wie Papier, Krepppapier und Stoff; Folien, wie biaxial orientierten Polyester, biaxial und monoaxial orientiertes Polypropylen, Nylon; Schaumstoffmaterialien, wie Polyethylenschaumstoffe und Acrylschaumstoffe; und Metallfolien, wie Aluminiumfolie. Die Träger werden in der Regel auf der Rückseite mit einer Trennbeschichtung, wie Silicon, behandelt, und können vor der Schmelzbeschichtung behandelt werden, um die Haftung des Klebstoffs am Träger zu vergrößern. Behandlungen, die nützlich sind, um die Haftung des Klebstoffs am Träger zu vergrößern, umfassen die chemische Grundierung und die Coronabehandlung.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Übertragungsband hergestellt, wobei das Substrat eine Trennschicht ist. Die Trennschicht kann auf einer oder beiden Seiten mit einer Trennbeschichtung behandelt sein, und das Übertragungsband wird vom Substrat entfernt, wenn es vom Endverbraucher verwendet wird.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Substrat die Oberfläche eines Teils, das durch den Schmelzklebstoff mit einem anderen Teil verbunden wird. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird der Klebstoff oder ein aus dem Klebstoff hergestelltes Klebeband verwendet, um Schwingungen zu dämpfen.

In der Durchführung einer Ausführungsform der Erfindung werden zwei Längen einer thermoplastischen Folie am Boden und auf jeder Seitenkante auf einer Form-Füll-Verschweißmaschine für eine Flüssigkeit miteinander verschweißt, wobei eine Tasche mit einem

offenen Ende entsteht. Die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung wird durch einen Schlauch gepumpt, um die Tasche zu füllen, und dann wird die Tasche an der Oberseite verschweißt, um die Klebstoffzusammensetzung vollständig zu umschließen.

Die Form-Füll-Verschweißmaschine ist vorzugsweise mit einem Impulsversiegler ausgestattet, um die Schweißnaht an der Oberseite und am Boden der Taschen herzustellen. Ein solcher Versiegler hat einen oder zwei Sätze von Backen, die die Tasche zuklammern, bevor sie verschweißt wird. Dann wird ein Schweißdraht erwärmt, um die Schweißnaht herzustellen, und die Schweißnaht wird gekühlt, bevor die Backen gelockert werden. Die Temperatur für das Verschweißen liegt im allgemeinen über dem Erweichungspunkt und unter dem Schmelzpunkt der Folie, die verwendet wird, um die Tasche herzustellen.

Während des Schweißvorgangs ist es wünschenswert, die meiste Luft vor dem Verschweißen aus der Tasche zu entfernen. Eine kleine Menge Luft ist tolerierbar, solange die Sauerstoffmenge nicht ausreicht, um den Polymerisationsvorgang zu stören. Für die leichtere Handhabung ist es wünschenswert, die Taschen zu verschweißen, sobald sie mit der Zusammensetzung gefüllt sind, obwohl das sofortige Verschweißen nicht in allen Fällen notwendig ist. In einigen Fällen kann die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung das Verpackungsmaterial verändern, und es ist wünschenswert, die Taschen innerhalb etwa einer Minute nach dem Füllen zu verschweißen, stärker bevorzugt innerhalb von 30 Sekunden, und besonders bevorzugt innerhalb von 15 Sekunden. Wenn die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung die Festigkeit des Verpackungsmaterials vermindert, ist es bevorzugt, die Zusammensetzung so bald wie möglich zu polymerisieren, nachdem die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung durch das Verpackungsmaterial umhüllt ist. Für die Kombination von Acrylatmonomeren mit Ethylenacrylsäure, Etylenvinylacetat oder ionomeren Folien ist es bevorzugt, die Zusammensetzung innerhalb von etwa 24 Stunden nach dem Verschweißen der Taschen zu polymerisieren.

In einer anderen Ausführungsform kann eine einzelne Länge der Folie längs gefaltet und an einer Kante verschweißt, mit der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung gefüllt und verschweißt werden. In einer weiteren Ausführungsform kann eine einzelne Länge der Folie durch einen Formring gezogen, zu einem Rohr verschweißt, mit der Zusammensetzung gefüllt und verschweißt werden. Eine weitere Ausführungsform kann auf kommerziellen Form-Füll-Verschweißmaschinen für eine Flüssigkeit durchgeführt werden. Eine Quelle für solche Maschinen ist die Verpackungsmaschinenabteilung von Eagle Corp. Es ist beabsichtigt, daß die Schweißnähte in einer beliebigen aus einer Zahl von verschiedenen Konfigurationen angelegt werden können, um mehrere Taschen quer und längs zur Folie herzustellen. Zusätzlich zu den Schweißnähten an den Seitenkanten kann zum Beispiel auch eine Schweißnaht entlang der Mitte der Folienlänge hergestellt werden, so

daß eine Querschweißnaht zwei gefüllte Taschen herstellt. Die Taschen können entweder durch die Querschweißnähte miteinander verbunden bleiben oder in einzelne Taschen zerschnitten werden.

Dann kann die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung in der Polymertasche mit einem beliebigen der vorstehend genannten Verfahren zu einem Klebstoff polymerisiert werden. Der Klebstoff in der Polymertasche kann verwendet werden, um Schwingungen zu dämpfen. In einer anderen Ausführungsform kann der Klebstoff selbst verwendet werden, um Schwingungen zu dämpfen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung kontinuierlich in ein Hohlprofil aus einem polymeren Folienmaterial eingebracht, kontinuierlich einer Transmissionsenergie ausgesetzt, die fähig ist, die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zu polymerisieren, kontinuierlich zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert, und das polymere Folienmaterial und sein Inhalt werden kontinuierlich in ein Gefäß eingebracht, in dem das polymere Folienmaterial und sein Inhalt geschmolzen werden. Das polymere Folienmaterial beeinflußt die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und polymerem Folienmaterial im wesentlichen nicht ungünstig. Das geschmolzene Gemisch aus Klebstoff und polymerem Folienmaterial kann auf ein Folienmaterial aufgetragen werden, um eine mit Hafkleber beschichtete Folie herzustellen. Das Hohlprofil des polymeren Folienmaterials ist das Innere eines Endlosrohrs aus dem polymeren Folienmaterial. Das Endlosrohr ist vorzugsweise ein zylindrisches, elliptisches oder rechteckiges Endlosrohr. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Endlosrohr ein elliptisches Endlosrohr. In einer Ausführungsform der Erfindung hat das Rohr keine Querschweißnähte. Das Hohlprofil des polymeren Folienmaterials hat vorzugsweise eine Querschnittsfläche von etwa 0.5 cm^2 bis etwa 25 cm^2 , stärker bevorzugt von etwa 1 cm^2 bis etwa 10 cm^2 .

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung auf ein Trägergewebe aufgetragen, mit einem Folienmaterial bedeckt und mit Transmissionsenergie polymerisiert, wobei das Trägergewebe, das Folienmaterial oder beide mit dem Klebstoff kompatibel, d.h. als Schmelze auftragbar sind. Wenn sowohl das Trägergewebe als auch das Folienmaterial als Schmelze auftragbar sind, kann der so erhaltene Verbundstoff direkt in einen Schmelzbeschichter gegeben werden oder in kleinere Streifen oder Stücke geschnitten werden und in den Schmelzbeschichter gegeben werden. Wenn entweder nur das Trägergewebe oder das Folienmaterial mit dem Klebstoff kompatibel ist, wird die nicht-kompatible Einheit entfernt, bevor der Klebstoff als Schmelze aufgetragen wird. Um die Handhabung nach dem Entfernen der nicht-kompatiblen Einheit zu erleichtern, kann der polymerisierte Klebstoff zusammengefaltet werden, so daß die kompatible Einheit im wesentlichen die Hauptoberflächen des aufgetragenen Klebstoffs umgibt. Das Klebstoffgewebe kann dann in einen Schmelzbeschichter gegeben werden,

oder es kann vor dem Schmelzbeschichten in kleinere Streifen oder Stücke geschnitten werden.

Wenn entweder das Trägergewebe oder das Folienmaterial nicht mit dem Klebstoff kompatibel ist, sollte es, falls erforderlich, so behandelt werden, daß der Klebstoff leicht davon entfernt werden kann. Solche Behandlungen umfassen Silicon trennbeschichtungen, Polyfluorpolyetherbeschichtungen und Polyfluorethylenbeschichtungen, wie Teflon™.

Das Trägergewebe sollte eine ausreichende Festigkeit zur Verfügung stellen, um die aufgetragene Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung während der Polymerisation zu stützen, oder es kann während der Polymerisation durch eine Platte gestützt werden. Das Trägergewebe kann ein endloses Förderband sein, oder es kann ein biegsames Material sein, das mit dem Klebstoff zu einer Rolle aufgewickelt werden kann; das Trägergewebe ist selbst ein Folienmaterial. Endlose Förderbänder können aus Siliconelastomeren; Polymerfolien, wie die aus Polyfluorethylen, Polyester, Nylon, Polycarbonat und dergleichen hergestellten; Metallen, wie Edelstahl; Kautschuk; Glasfasern und dergleichen hergestellt werden. Nützliche biegsame Materialien umfassen Papier und Polymerfolien, wie die aus Polyester, Nylon, Polycarbonaten, Polyolefinen, Ethylenacrylsäure, Ethylenvinylacetat, Ionomeren und dergleichen hergestellten. Kompatible biegsame Materialien umfassen Polyolefine, wie Polypropylen, Polyethylen und Polybutadien; Ethylenacrylsäure; Ethylenvinylacetat und Ionomere.

Das Folienmaterial kann ebenso aus den vorstehend erwähnten biegsamen Materialien sowie aus nicht-biegsamen Platten aus Glas, Polymeren oder Metallen hergestellt werden. Wenn die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung photopolymerisiert werden soll, sollte das Trägergewebe, das Folienmaterial oder beide für aktinische Strahlung ausreichend transparent sein, um die Polymerisation zu bewirken.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung auf ein Trägergewebe aufgetragen und mit Transmissionsenergie polymerisiert; die aufgetragene Klebstoffvorstufe wird nicht mit einem Folienmaterial bedeckt. Das Trägergewebe ist mit dem Klebstoff kompatibel. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation in einer inerten Atmosphäre durchgeführt, wenn die aufgetragene Klebstoffvorstufe nicht mit einem Folienmaterial bedeckt ist.

Die Erfindung stellt auch eine verpackte thermoplastische oder duroplastische Schmelzklebstoffvorstufe zur Verfügung, der eine Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung umfaßt, die im wesentlichen vollständig durch ein Verpackungsmaterial umhüllt ist; die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung ist eine Flüssigkeit mit einer Viskosität von weniger als 50000 mPas (Centipoise) bei 25°C, die fähig ist, in Gegenwart von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisieren, wobei das Verpackungsmaterial so gewählt wird, daß es die Hafteigenschaften eines als Schmelze

aufgetragenen Gemisches aus Verpackungsmaterial und Klebstoff, der durch Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung hergestellt wird, im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt; das als Schmelze aufgetragene Gemisch aus Klebstoff und Verpackungsmaterial hat vorzugsweise einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 und 10^8 Dyn/cm²), gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde. Der Klebstoff kann aus der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung erhalten werden durch:

- (a) Einwirkung von Transmissionsenergie, die fähig ist, die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zu polymerisieren, auf die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung; und
- (b) Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zum thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der verpackten Klebstoffvorstufe hat die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung eine Viskosität von weniger als 5000 mPas (Centipoise) bei 25°C; in einer weiteren Ausführungsform hat die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung eine Viskosität von weniger als 50 mPas (Centipoise) bei 25°C. Das Verpackungsmaterial ist vorzugsweise eine biegsame thermoplastische Polymerfolie. Das Verpackungsmaterial wird vorzugsweise aus Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Acrylsäure, Polypropylen, Polyethylen, Polybutadien oder ionomeren Folien ausgewählt.

In einer weiteren Ausführungsform der verpackten Klebstoffvorstufe umfaßt die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung:

- (a) 50 bis 100 Gewichtsteile einer polymerisierbaren Komponente, umfassend mindestens einen Acryl- oder Methacrylester eines nicht-tertiären Alkylalkohols, in dem der Alkylrest 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält;
- (b) 0 bis 50 Gewichtsteile einer polymerisierbaren Komponente, umfassend mindestens ein anderes modifizierendes Monomer als den Acryl- oder Methacrylester, die mit Komponente (a) copolymerisierbar ist, wobei die Summe von (a) und (b) 100 Gewichtsteile beträgt;
- (c) eine wirksame Menge eines Polymerisationsinitiators; und
- (d) eine wirksame Menge eines Kettenübertragungsmittels.

Testverfahren

MOLEKULARGEWICHT

Das Molekulargewicht des Polymers wird (vor dem Auftragen als Schmelze und der Vernetzung) durch konventionelle Gelpermeationschromatographie bestimmt. Die Geräte umfassen einen Hewlett-Packard-Chromatographen Modell 1090, einen Hewlett-Packard-Brechungsindexdetektor Modell 1047A und einen UV-Detektor für variable Wellenlängen, der auf 254 Nanometer eingestellt ist. Der Chromatograph war mit einer Mischbettaporegröße von Jordi

Associates und einer W-100 Angström-Säule von Waters Associates oder zwei 20-Mikron-Mischbettsäulen (PL Gel) von Polymer Labs ausgestattet. Das System wurde mit Polystyrolstandards von Pressure Chemical Co. kalibriert. Das Signal wurde mit Nelson Analytical-Hardware und Software in digitale Anzeigewerte umgewandelt, und die Molekulargewichte (Gewichtsmittel und Zahlenmittel) und die Polydispersität wurden mit einem Hewlett-Packard-Computer Modell 9000/200 bestimmt. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) und die Polydispersität (P) wurden gemäß den üblichen Praktiken bestimmt. Die Polydispersität wird berechnet, indem das Gewichtsmittel des Molekulargewichts durch das Zahlenmittel des Molekulargewichts geteilt wird. Die GPC-Testverfahren sind genauer in "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation Chromatography", John Wiley and Sons, 1979 erklärt.

Die Proben wurden durch Vorbehandeln mit Diazomethan in Diethylether vorbereitet. Nach dem Trocknen wurden die Proben in einer Konzentration von 1.5 Milligramm pro Milliliter THF in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und durch einen 0.2 Mikrometer TeflonTM-Filter filtriert. Proben mit einem Volumen von 50 Mikrolitern wurden in die Säulen injiziert und in einer Geschwindigkeit von 1 ml pro Minute durch die Säulen eluiert, die auf etwa 21°C gehalten wurden.

90°-SCHÄLHAFTUNG

Eine der Trennschichten wird von einem Streifen des Haftkleberübertragungsbands mit den Maßen 12.7 cm x 1.27 cm entfernt und auf eine 0.0508 mm (2 Mil) dicke Aluminiumfolie laminiert. Dann wird die andere Trennschicht entfernt, und das Band wird an einer 5.08 cm x 12.7 cm großen Edelstahlplatte befestigt, die einmal mit Aceton saubergewischt und zweimal mit Heptan abgewischt wurde. Das Band wird mit einem Durchgang einer 2.05-kg-Hartgummiwalze aufgerollt. Die Platte wird etwa 15 Minuten für die anfängliche Schälhaftung (INIT) oder 72 Stunden für die gealterte Schälhaftung (GEALTERT) auf Raumtemperatur (etwa 21°C) temperiert, dann so auf einem Schältestgerät befestigt, daß das Band mit einer Geschwindigkeit von 30.5 cm pro Minute in einem 90°-Winkel abgezogen wird. Die Ergebnisse sind in den Tabellen in Newton pro Dezimeter (N/dm) angegeben, und die Werte sind ein Mittelwert von zwei Tests.

STATISCHE SCHERBEANSPRUCHUNG

Die statische Scherbeanspruchung wird bestimmt, indem das Haftkleberübertragungsband auf ein 0.0508 mm dickes Stück Aluminiumfolie laminiert wird und in einer Größe von 12.7 cm x 1.27 cm zugeschnitten wird. Ein Ende der Probe wird mit einer Überlappung von 2.54 cm an einer Edelstahlplatte befestigt, die zuvor gereinigt wurde wie vorstehend beschrieben, und am anderen

Ende der Probe wird ein Gewicht befestigt. Dann wird die Platte in einer Neigung von etwa 2° gegenüber der Vertikalen aufgehängt, um ein Versagen des Schermodus sicherzustellen, und die Zeit, in der die Probe von der Platte abgezogen wird, wird in Minuten (min) gemessen. Der Test wird nach 10000 Minuten unterbrochen. Ein Gewicht von 1000 Gramm wird für die Scherbeanspruchung bei Raumtemperatur (RT) verwendet. Die Scherbeanspruchung bei erhöhter Temperatur wird durchgeführt, indem ein Probensatz unter Verwendung eines Gewichts von 500 Gramm (500 g) in einen 70°C-Ofen gehängt wird und indem ein zweiter Satz unter Verwendung eines Gewichts von 1000 Gramm (1000 g) aufgehängt wird. Die angegebenen Werte stellen die Mittelwerte von zwei Tests dar.

VERSCHWEIBBARE FOLIEN

Folie A - Eine verschweißbare 0.0254 mm (1 Mil) dicke biaxial orientierte Polypropylenfolie wurde hergestellt, indem eine Oberfläche der Folie über einer erwärmten, mit Teflon™-Polymer (DuPont 958-203) beschichteten Walze, die bis 0.8 - 1.3 Mikrometer Ra poliert worden war, mit einer Geschwindigkeit von 23 m pro Minute erwärmt wurde. Die Walzenoberfläche wurde auf eine Oberflächentemperatur von 260°C erwärmt. Das Gewebe berührte 2-4 Millimeter der Walzenoberfläche. Die Folie hatte eine Oberflächenbeschaffenheit von etwa 1.4 Mikrometer Ra mit 41 Peaks pro Zentimeter. Die Oberfläche wurde mit einem Surtronic 3 Profilometer (von Taylor-Hossen, Leicester, England) mit einem #1502-Taststift, langer Hub, und einer Bandbreite von 50 gemessen. Die erste aufgezeichnete Bindungsstärke (T-Schälfestigkeit, ASTM D1876-72) wurde bei 149°C aufgezeichnet und betrug etwa 1.5 kg/cm. Die Herstellung der Folie ist in der gleichzeitig angemeldeten Anmeldung US-Seriennr. 08/047,807 (Hyde) offenbart, die hier durch Bezugnahme aufgenommen ist.

Folie B - Eine verschweißbare 0.0635 mm (2.5 Mil) dicke Ethylenvinylacetatfolie mit 6% Vinylacetat (VA24 - von Consolidated Thermoplastics Co., Schaumburg, IL).

Folie C - Eine verschweißbare 0.0635 mm (2.5 Mil) dicke Ethylenacrylsäurefolie (EA90, auch als PL50 bezeichnet, von Consolidated Thermoplastics Co.)

Folie D - Eine verschweißbare 0.057 mm (2.25 Mil) dicke Ethylenacrylsäurefolie (EA90, auch als PL50 bezeichnet, von Consolidated Thermoplastics Co.)

Beispiel 1

Zwei Schichten der Folie A wurden auf einer Form-Füll-Verschweißmaschine für eine Flüssigkeit an den Seitenkanten und am Boden verschweißt, wobei eine rechteckige Tasche mit einer Breite von 3.175 cm (1.25 Inch) entstand. Dann wurde die Tasche mit einer

Haftkleberzusammensetzung gefüllt, die 90 Teile Isooctylacrylat (IOA), 10 Teile Acrylsäure (AA), 0.25 Teile Benzildimethylketalphotoinitiator (IrgacureTM651 von Ciba Geigy) pro 100 Teile des Monomers ("PHR"), 0.05 PHR Kohlenstofftetrabromid (CBr₄) und 0.1 PHR Paraacryloxybenzophenon enthielt. Dann wurde die gefüllte Verpackung an der Oberseite in Querrichtung durch das Monomer verschweißt, wobei einzelne Taschen mit den Maßen 3.175 cm x 3.175 cm x etwa 0.356 cm Dicke entstanden, die 1.9 Gramm der Zusammensetzung enthielten.

Die Taschen wurden in ein Wasserbad gelegt, das zwischen etwa 21°C und 32°C gehalten wurde, und 8.33 Minuten (UV-Einw.zeit) einer ultravioletten Strahlung mit einer Intensität von etwa 2 mW/cm² ausgesetzt. Die Strahlung wurde von Lampen geliefert, die etwa 90 % der Emission zwischen 300 und 400 Nanometer (nm) und eine Spitzemission bei 351 nm aufwiesen. Das Molekulargewicht (Mw) und die Polydispersität (P) des Klebstoffs sind in Tabelle 1 angegeben.

Dann wurden die Taschen in einen Einschneckenextruder (Haake) mit Innentemperaturen, die auf etwa 177°C eingestellt waren, und Düsentemperaturen, die auf etwa 177°C eingestellt waren, eingebracht. Der Haftkleber wurde in einer Dicke von 0.0508 mm auf ein Papiergebe, das auf beiden Seiten mit einer Silicon trennbeschichtung behandelt wurde, extrudiert. Dann wurde der aufgetragene Klebstoff einer Quecksilberdampflampe mit mittlerem Druck mit einer Leistung von etwa 80 Watt pro cm und einer spektralen Leistung über einen Bereich von 180 bis 430 nm ausgesetzt, die eine Gesamtenergie von 100 mJ/cm² lieferte. Dann wurde der Haftkleber nach den vorstehend beschriebenen Testverfahren auf Schälhaftung und statische Scherbeanspruchung getestet. Die Testergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiele 2 - 5

Die Häftklebebänder wurden hergestellt und getestet wie in Beispiel 1, bis auf die in Tabelle 1 angegebenen und folgenden Veränderungen in der Zusammensetzung und den Einwirkungszeiten:

Beispiel 3 enthielt 2.3 Gramm der Klebstoffzusammensetzung.

Beispiel 4 wurde hergestellt, indem die Klebstoffzusammensetzung gemischt wurde und UV-Strahlung ausgesetzt wurde, wie vorstehend beschrieben, wobei ein Sirup mit einer Viskosität von etwa 3000 Centipoise entstand. Dann wurde der Sirup verwendet, um die Taschen zu füllen (ungefähr 2.2 Gramm/Tasche).

Beispiel 5 umfaßte 1.0 Teil Antioxidans (IrganoxTM1076 von Ciba Geigy), und die Taschen enthielten 2.3 Gramm der Klebstoffzusammensetzung.

TABELLE 1

| Beisp. | *PI (PHR) | CB ₁₄ (PHR) | UV-Einw.zeit (min) | Vernetzung- energie (mJ/cm ²) | M _w | P | 90°- Schälhaftung (N/dm) | statische Scherbeanspruchung (Minuten) |
|--------|--------------|---------------------------|-----------------------|---|----------------|------|--------------------------------|--|
| | RT | GEAL- TERT | RT | 70°C | 70°C | 70°C | 1000 g | |
| 1 | 0.25 | 0.050 | 8.33 | 100 | 8590000 | 3.13 | 25.4 | 31.9 |
| 2 | 0.25 | 0.150 | 4.80 | 200 | 404000 | 2.85 | 27.5 | 42.0 |
| 3 | 0.50 | 0.050 | 4.80 | 300 | 822000 | 2.82 | 18.2 | 40.8 |
| 4 | 0.50 | 0.050 | 6.25 | 100 | 745000 | 4.28 | 22.2 | 47.8 |
| 5 | 0.25 | 0.100 | 6.25 | 100 | 527000 | 3.14 | 21.9 | 27.8 |
| | | | | | | | 100000 | 100000 |
| | | | | | | | 58 | |

* PI (PHR) - Menge des Photoinitiators in Teilen pro 100 Teile des Acrylmatonomers und des copolymerisierbaren Monomers (PHR).

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß durch das Verfahren der Erfindung Haftkleber mit guten Hafteigenschaften hergestellt werden können.

Die Klebstoffzusammensetzungen der Beispiele 1-5 wurden polymerisiert wie vorstehend beschrieben, wobei drei verschiedene Kühlverfahren verwendet wurden: Blasen von Druckluft über die Taschen auf einer Metallplatte, die auf -3.9°C abgekühlt wurde, Blasen von Stickstoff über die Taschen auf einer Metallplatte, die auf -3.9°C abgekühlt wurde, und Eintauchen der Taschen in ein Wasserbad wie vorstehend beschrieben, während die UV-Einwirkungszeit konstant auf 8.33 Minuten gehalten wurde. Die Molekulargewichte und Polydispersitäten wurden bestimmt und sind in TABELLE 2 angegeben.

TABELLE 2

| Beisp. | Stickstoffkühlung | | Luftkühlung | | Wasserbad | |
|--------|-------------------|-------|----------------|------|----------------|------|
| | M _w | P | M _w | P | M _w | P |
| 6 | 467000 | 4.69 | 336000 | 7.23 | 728000 | 3.75 |
| 7 | 477000 | 7.38 | 354000 | 7.50 | 421000 | 3.11 |
| 8 | 352000 | 10.26 | 403000 | 8.04 | 811000 | 3.10 |
| 9 | 641000 | 7.61 | 751000 | 4.55 | 973000 | 2.55 |
| 10 | 426000 | 8.62 | 453000 | 9.30 | 593000 | 3.43 |

Die Ergebnisse in TABELLE 2 zeigen, daß die Polydispersität in Abhängigkeit vom verwendeten Kühlverfahren variiert werden kann, und die Wasserbadkühlung ist bevorzugt, wenn ein niedrigerer Wert der Polydispersität erwünscht ist.

Beispiele 11 -30

Die Beispiele 11 - 30 zeigen verschiedene Kombinationen von Klebstoffzusammensetzungen und Verfahrensbedingungen, um die Eigenschaften des Klebstoffs zu verändern. Haftklebeänder wurden hergestellt und getestet wie in Beispiel 1, bis auf die in Tabelle 3 angegebenen und folgenden Änderungen in der Zusammensetzung und den Einwirkungszeiten:

Beispiele 11-13 - Folie B wurde verwendet, um Taschen mit den Maßen 4.06 cm x 3.81 cm x 0.66 cm Dicke herzustellen. Die Taschen enthielten 6.6 Gramm der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung. Die Temperatur des Wasserbads betrug etwa 25°C.

Beispiele 14-15 - Folie C wurde verwendet, um Taschen mit den Maßen 3.18 cm Länge x 3.18 cm Breite x etwa 0.36 cm Dicke herzustellen, die 2.4 Gramm beziehungsweise 2.7 Gramm der Zusammensetzung enthielten.

Beispiele 16-17 - Folie C wurde verwendet, um Taschen mit den Maßen 4.06 cm x 3.56 cm x 0.51 cm herzustellen, die 4.5 Gramm der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung enthielten.

Beispiele 18-19 - Folie C wurde verwendet, um Taschen mit den Maßen 4.06 cm x 3.56 cm x 0.51 cm herzustellen, die 5.1 Gramm der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung enthielten. Die Monomerzusammensetzung wurde in 96 Teile IOA und 4 Teile AA geändert.

Beispiele 20-22 - Folie D wurde verwendet, um Taschen mit den Maßen 4.06 cm x 3.81 cm herzustellen. Beispiel 20 war 0.61 cm dick, und enthielt 6.8 Gramm der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung. Beispiele 21-22 waren 0.64 cm dick und enthielten 6.6 Gramm der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung.

Beispiele 23-25 - Folie C wurde verwendet, um gefüllte Taschen mit den Maßen 4.06 cm x 3.81 cm x 0.64 cm Dicke herzustellen. Die Taschen des Beispiels 23 enthielten 7.2 Gramm einer Zusammensetzung mit 92 Teilen IOA und 8 Teilen AA. Die Taschen des Beispiels 24 enthielten 6.9 Gramm einer Zusammensetzung mit 94 Teilen IOA und 6 Teilen AA. Die Taschen des Beispiels 25 enthielten 7.0 Teile einer Zusammensetzung mit 96 Teilen IOA und 4 Teilen AA.

Beispiele 26-28 - Folie C wurde verwendet, um gefüllte Taschen mit den Maßen 4.06 cm x 3.81 cm x 0.58 cm Dicke herzustellen, die 6.7 Gramm einer Zusammensetzung mit 98 Teilen IOA und 2 Teilen AA enthielten.

Beispiele 29-30 - Folie C wurde verwendet, um gefüllte Taschen mit den Maßen 4.06 cm x 3.81 cm x 0.61 cm herzustellen, die 6.4 Gramm einer Zusammensetzung mit 90 Teilen IOA und 10 Teilen AA enthielten.

TABELLE 3

| Beisp. | PI (PHR) | CB ₁₄ (PHR) | UV-Einw.zeit (min) | Vernetzungss- energie (mJ/cm ²) | M _w | P | 90°-Schälfhaftung (N/dm) | | statische Scherbeanspruchung (Minuten) | |
|--------|-------------|---------------------------|-----------------------|---|----------------|------|-----------------------------|-----------|--|-------|
| | | | | | | | RT | GEAL-TERT | RT | |
| 11 | 0.50 | 0.050 | 12.10 | 100 | 1130000 | 4.79 | 34.9 | 52.4 | 10000 | 10000 |
| 12 | 0.50 | 0.050 | 12.10 | 200 | 1130000 | 4.79 | 29.5 | 51.3 | 10000 | 10000 |
| 13 | 0.50 | 0.050 | 12.10 | 300 | 1130000 | 4.79 | 27.1 | 46.5 | 10000 | 10000 |
| 14 | 0.50 | 0.075 | 9.50 | 100 | 846000 | 5.71 | 21.3 | 53.5 | 35557.5 | 106.5 |
| 15 | 0.50 | 0.075 | 8.00 | 200 | 882000 | 6.01 | 26.0 | 42.0 | 8528 | 10000 |
| 16 | 0.50 | 0.025 | 9.33 | 100 | 2560000 | 6.34 | 28.1 | 48.0 | 10000 | 10000 |
| 17 | 0.50 | 0.025 | 9.33 | 300 | 2560000 | 6.34 | 28.3 | 38.7 | 7689.5 | 10000 |
| 18 | 0.50 | 0.075 | 9.33 | 100 | 591000 | 3.76 | 23.9 | 26.9 | 10 | 1 |
| 19 | 0.50 | 0.075 | 9.33 | 300 | 591000 | 3.76 | 19.3 | 25.3 | 37 | 2.5 |
| 20 | 0.50 | 0.050 | 12.10 | 300 | 1050000 | 5.27 | 38.5 | 55.1 | 10000 | 10000 |
| 21 | 0.50 | 0.050 | 12.10 | 100 | 1110000 | 4.69 | 35.6 | 54.5 | 5257 | 593 |
| 22 | 0.50 | 0.050 | 12.10 | 300 | 1110000 | 4.69 | 28.2 | 47.5 | 10000 | 10000 |

TABELLE 3

| Beisp. | PI (PHR) | CBr ₄ (PHR) | UV-Einw.zeit (min) | Vernetzungs- energie (mJ/cm ²) | M _w | P | 90°-Schälhaftung (N/dm) | | statische Scherbeanspruchung (Minuten) | | |
|--------|-------------|---------------------------|-----------------------|--|----------------|------|----------------------------|------|--|-------|--------|
| | | | | | | | RT | TERT | GEAL- TERT | RT | 70°C |
| 23 | 0.25 | 0 | 8.80 | 100 | 1670000 | 8.52 | 20.0 | 33.9 | 10000 | 10000 | 1000 g |
| 24 | 0.25 | 0 | 8.80 | 100 | 1850000 | 8.77 | 24.1 | 32.8 | 7197 | 10000 | 43.5 |
| 25 | 0.25 | 0 | 8.80 | 100 | 1940000 | 8.64 | 20.0 | 28.5 | 925.5 | 10000 | 129.5 |
| 26 | 0.25 | 0 | 8.80 | 100 | 1810000 | 8.8 | 19.3 | 25.7 | 1242 | 10000 | 20 |
| 27 | 0.25 | 0 | 8.80 | 200 | 1810000 | 8.8 | 18.8 | 17.5 | 111.5 | 479.5 | 2016 |
| 28 | 0.25 | 0 | 8.80 | 300 | 1810000 | 8.8 | 14.3 | 16.1 | 55 | 10000 | 4.5 |
| 29 | 0.25 | 0.050 | 8.80 | 100 | 1460000 | 5.81 | 34.1 | 43.9 | 10000 | 10000 | 10000 |
| 30 | 0.25 | 0.050 | 8.80 | 300 | 1460000 | 5.81 | 25.1 | 43.3 | 10000 | 10000 | 10000 |

Ein als Schmelze aufgetragener Haftkleber wurde hergestellt wie in Beispiel 26. Dann wurde der Klebstoff mit Elektronenstrahlenergie in verschiedenen in TABELLE 4 angegebenen Dosen vernetzt. Die Testergebnisse für die Schälhaftung und die statische Scherbeanspruchung sind in TABELLE 4 zu sehen.

TABELLE 4

| Dosis (MRAD)* | RT Schälhaftung (N/dm) | statische Scherbeanspruchung (min)** |
|---------------|------------------------|--------------------------------------|
| 0 | 27.4 | 0 |
| 3 | 19.7 | 515 |
| 5 | 17.5 | 581 |
| 7 | 15.3 | 963 |
| 9 | 16.4 | 11 |

* Elektronenstrahldosis in Megarad angegeben

** Statische Scherbeanspruchung bei 65°C mit einem 500-Gramm-Gewicht und einer 1.27 cm breiten Probe mit einer Überlappung von 1.27 cm auf der Platte

Die Daten in TABELLE 4 zeigen, daß der Haftkleber durch Elektronenstrahlung vernetzt werden kann, wobei nützliche Haftkleber entstehen.

Beispiel 31

Eine Tasche mit den Maßen 6.86 x 3.30 cm wurde hergestellt, indem drei Kanten der Folie A verschweißt wurden. Die Tasche wurde mit 10 Gramm einer Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung gefüllt, die 90 Teile IOA, 10 Teile AA und 0.3 PHR VAZO™64-Initiator enthielt. Die meiste Luft wurde herausgedrückt, und die vierte Kante wurde verschweißt. Die Tasche wurde in einen Eimer gelegt, der mit Leitungswasser von 60.5°C gefüllt war, und eine Länge eines Netzes mit Gewichten, die an jedem Ende befestigt waren, wurde über die Tasche gelegt, um die Tasche untergetaucht zu halten. Die Tasche wurde 3 Stunden und 54 Minuten im Wasser gehalten; während dieser Zeit wurde zulaufendes Wasser zugegeben, um die Wassertemperatur auf ungefähr 60°C zu halten. Es wurde eine Zunahme der Viskosität und die Entstehung einiger Gasblasen in der Tasche beobachtet. Die Wassertemperatur betrug am Ende 59.5°C. Die Zusammensetzung war zu einem klebrigen Haftkleberzustand ohne sichtbare Gele polymerisiert. Diese Zusammensetzung kann als Schmelzkleber aufgetragen werden.

Beispiel 32

Zwei Schichten der Folie C (0.0635 mm dicke Folie aus Ethylenacrylsäure) wurden auf einer Form-Füll-Verschweißmaschine für eine Flüssigkeit an den Seitenkanten zu einem Endlosschlauch (der flachgedrückt 3.810 cm breit war) verschweißt. Dann wurde der Schlauch kontinuierlich mit einer Haftkleberzusammensetzung gefüllt, die 90 Teile Isooctylacrylat (IOA), 10 Teile Acrylsäure (AA), 0.75 Teile Benzildimethylketalphotoinitiator (Irgacure™ 651 von Ciba Geigy), 0.075 Teile Kohlenstofftetrabromid und 0.1 Teil para-Acryloxybenzophenon enthielt. Die Füllmenge betrug etwa 1.7 Gramm der Zusammensetzung pro cm Länge des Schlauchs, und der gefüllte Schlauch war 0.635 cm dick. Dann wurde der gefüllte Schlauch ohne Querschweißnähte durch ein Wasserbad gezogen, das eine Temperatur von etwa 23°C hatte, und mit ultravioletter Strahlung auf kontinuierlicher Basis polymerisiert, so daß der Schlauch das Monomer enthielt, wenn er in das Wasserbad unter den UV-Lampen kam, und der Schlauch einen Haftkleber enthielt, wenn er unter den Lampen entnommen wurde. Der Schlauch wurde 9 Minuten und 25 Sekunden einer ultravioletten Strahlung mit einer Intensität von etwa 2 mW/cm² ausgesetzt, um die gesamte Länge des Schlauchs zu polymerisieren. Die Strahlung wurde von Lampen geliefert, die etwa 90 % der Emission zwischen 300 und 400 Nanometer (nm) und eine Spitzenemission bei 351 nm aufwiesen. Der etwa 15 Meter lange Schlauch enthielt einen klebrigen Haftkleber ohne sichtbare Gele. Der Schlauch und sein Inhalt können als Schmelze aufgetragen werden.

EP-B-0 779 853

(95 92 8822.6)

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.

u.Z.: A 1300 EP

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines verpackten thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs, umfassend:

- (a) Herstellung einer flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die bei der Einwirkung von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert;
- (b) im wesentlichen vollständiges Umhüllen der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung mit einem Verpackungsmaterial;
- (c) Einwirkung von Transmissionsenergie, ausgewählt aus ultravioletter Strahlung, sichtbarer Strahlung, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung, auf die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung; und
- (d) Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zum thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff;

wobei das Verpackungsmaterial die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und Verpackungsmaterial im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt; und

wobei ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und Verpackungsmaterial einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 und 10^8 Dyn/cm²) aufweist, gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung in Schritt (b) vollständig mit dem Verpackungsmaterial umhüllt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei 3 bis 100 g der flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung vollständig durch das Verpackungsmaterial umhüllt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung im wesentlichen vollständig durch zwei im wesentlichen parallele Schichten des Verpackungsmaterials umhüllt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung umfaßt:

- (a) 50. bis 100 Gewichtsteile einer polymerisierbaren Komponente, umfassend mindestens einen Acryl- oder Methacrylester eines nicht-tertiären Alkylalkohols, in dem der Alkylrest 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält;
- (b) 0 bis 50 Gewichtsteile einer polymerisierbaren Komponente, umfassend mindestens ein anderes modifizierendes Monomer als den Acryl- oder Methacrylester, die mit der Komponente (a) copolymerisierbar ist, wobei die Summe von (a) und (b) 100 Gewichtsteile beträgt;
- (c) eine wirksame Menge eines Polymerisationsinitiators; und
- (d) eine wirksame Menge eines Kettenübertragungsmittels.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die flüssige Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung außerdem eine wirksame Menge eines Vernetzungsmittels umfaßt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Verpackungsmaterial bei oder unter dem Schmelzpunkt des Klebstoffs schmilzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Verpackungsmaterial eine biegsame thermoplastische Polymerfolie ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Verpackungsmaterial aus Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Acrylsäure, Polypropylen, Polyethylen, Polybutadien oder ionomeren Folien ausgewählt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Transmissionsenergie ultraviolette Strahlung ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Klebstoff bei 25°C ein Haftkleber ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der thermoplastische oder duroplastische Schmelzklebstoff ein thermoplastischer Schmelzklebstoff ist.

13. Verfahren zur Herstellung von zwei oder mehreren Packungen eines verpackten thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffes, umfassend:

- (a) Herstellung einer oder mehrerer Portionen einer flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die durch die Einwirkung von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert;
 - (b) vollständiges Umhüllen jeder Portion mit einem Verpackungsmaterial;
 - (c) Einwirkung von Transmissionsenergie, ausgewählt aus ultravioletter Strahlung, sichtbarer Strahlung, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung, auf die Portionen; und
 - (d) Polymerisation der Portionen um die Packungen bereitzustellen;
- wobei das Verpackungsmaterial die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und Verpackungsmaterial im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt; und
- wobei ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und Verpackungsmaterial einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 und 10^8 Dyn/cm²) aufweist, gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde.

14. Verfahren zum Verpacken eines thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffmaterials, umfassend:

- (a) Herstellung einer flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die durch die Einwirkung von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert;
 - (b) Auftragen der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung auf ein Folienmaterial;
 - (c) Einwirkung von Transmissionsenergie, ausgewählt aus ultravioletter Strahlung, sichtbarer Strahlung, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung, auf die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung;
 - (d) Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zum thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff; und
 - (e) Einbringen des Klebstoffs und seiner Folie in ein Gefäß, in dem der Klebstoff und seine Folie geschmolzen werden;
- wobei das Folienmaterial die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und Folienmaterial im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt; und
- wobei ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und Folienmaterial einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 und 10^8 Dyn/cm²) aufweist, gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde.

15. Verpackte thermoplastische oder duroplastische Schmelzklebstoffvorstufe, umfassend eine Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die im wesentlichen vollständig durch ein Verpackungsmaterial umhüllt ist, wobei die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung eine Flüssigkeit mit einer Viskosität von weniger als 50000 mPas (Centipoise) bei 25°C ist und fähig ist, in Gegenwart von Transmissionsenergie zum thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff zu polymerisieren, wobei das Verpackungsmaterial so ausgewählt wird, daß es die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus dem aus der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung resultierenden Klebstoff und dem Verpackungsmaterial im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt.

16. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs, umfassend:

- (a) Herstellung einer flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die durch die Einwirkung von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert;
 - (b) im wesentlichen vollständiges Umhüllen der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung mit einem Verpackungsmaterial;
 - (c) Einwirkung von Transmissionsenergie, ausgewählt aus ultravioletter Strahlung, sichtbarer Strahlung, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung, auf die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung;
 - (d) Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zum thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff; und
 - (e) Einbringen des Klebstoffs und seines Verpackungsmaterials in ein Gefäß, in dem der Klebstoff und sein Verpackungsmaterial geschmolzen werden;
- wobei das Verpackungsmaterial die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und Verpackungsmaterial im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt; und
wobei ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und Verpackungsmaterial einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 und 10^8 Dyn/cm²) aufweist, gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde.

17. Verfahren zur Herstellung einer mit einem Haftkleber beschichteten Folie, umfassend:

- (a) Herstellung einer flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die durch die Einwirkung von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert;

(b) im wesentlichen vollständiges Umhüllen der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung mit einem Verpackungsmaterial;

(c) Einwirkung von Transmissionsenergie, ausgewählt aus ultravioletter Strahlung, sichtbarer Strahlung, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung, auf die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung;

(d) Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zum thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff;

(e) Einbringen des Klebstoffs und seines Verpackungsmaterials in ein Gefäß, in dem der Klebstoff und sein Verpackungsmaterial geschmolzen werden; und

(f) Auftragen des geschmolzenen Klebstoffs und seines Verpackungsmaterials auf ein Folienmaterial, um eine mit einem Haftkleber beschichtete Folie herzustellen,

wobei das Verpackungsmaterial die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und Verpackungsmaterial im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt; und

wobei ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und Verpackungsmaterial einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 und 10^8 Dyn/cm²) aufweist, gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde.

18. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoffs, umfassend:

(a) Herstellung einer flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die durch die Einwirkung von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert;

(b) kontinuierliches Einbringen der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung in ein Hohlprofil aus einem polymeren Folienmaterial;

(c) kontinuierliche Einwirkung von Transmissionsenergie, ausgewählt aus ultravioletter Strahlung, sichtbarer Strahlung, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung, auf die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung;

(d) kontinuierliche Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zum thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff; und

(e) kontinuierliches Einbringen des polymeren Folienmaterials und seines Inhalts in ein Gefäß, in dem das polymere Folienmaterial und sein Inhalt geschmolzen werden;

wobei das polymere Folienmaterial die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und polymerem Folienmaterial im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt; und

wobei ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und polymerem Folienmaterial einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 und 10^8 Dyn/cm 2) aufweist, gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde.

19. Verfahren zur Herstellung einer mit einem Haftkleber beschichteten Folie, umfassend:

- (a) Herstellung einer flüssigen Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung, die durch die Einwirkung von Transmissionsenergie zu einem thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff polymerisiert;
- (b) kontinuierliches Einbringen der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung in ein Hohlprofil aus polymerem Folienmaterial;
- (c) kontinuierliche Einwirkung von Transmissionsenergie, ausgewählt aus ultravioletter Strahlung, sichtbarer Strahlung, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung, auf die Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung;
- (d) kontinuierliche Polymerisation der Klebstoff-Vorstufenzusammensetzung zum thermoplastischen oder duroplastischen Schmelzklebstoff;
- (e) kontinuierliches Einbringen des polymeren Folienmaterials und seines Inhalts in ein Gefäß, in dem das polymere Folienmaterial und sein Inhalt geschmolzen werden; und
- (f) Auftragen des geschmolzenen polymeren Folienmaterials und seines Inhalts auf ein Folienmaterial, um eine mit einem Haftkleber beschichtete Folie herzustellen;

wobei das polymere Folienmaterial die Hafteigenschaften eines als Schmelze aufgetragenen Gemisches aus Klebstoff und polymerem Folienmaterial im wesentlichen nicht ungünstig beeinflußt; und

wobei ein als Schmelze aufgetragenes Gemisch aus Klebstoff und polymerem Folienmaterial einen Speichermodul zwischen 10^3 und 10^7 Pa (10^4 und 10^8 Dyn/cm 2) aufweist, gemessen in Torsion bei 25°C und bei 1 Radian/Sekunde.